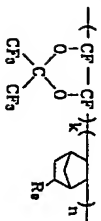


(式中、R₁は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むアルキルオキシ基、C₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCF₃であり、ここで、RはC₁~C₆のアルキル)である。)

【請求項8】 R₁は-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃であることを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

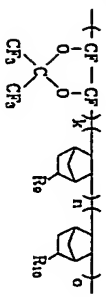
【請求項9】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項7に記載のポリマー。



(式中、R₁は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n)=0、2~0、7である。)

【請求項10】 R₁は-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃であることを特徴とする請求項9に記載のポリマー。

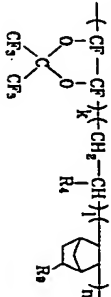
【請求項11】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項7に記載のポリマー。



(式中、R₁は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり

CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃であることを特徴とする請求項13に記載のポリマー。

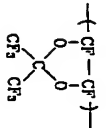
【請求項15】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項13に記載のポリマー。



(式中、R₁及びR₂のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+n)=0、1~0、7であり、1/(k+1+n)=0、1~0、6であり、n/(k+1+n)=0、1~0、6である。)

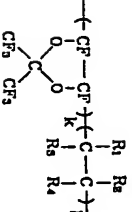
【請求項16】 R₁及びR₂のうち少なくとも一つは-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃であることを特徴とする請求項15に記載のポリマー。

【請求項17】 (a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジエチル-1, 3-ジオキソリルから誘導される下記式で表される繰り返し単位と、



(a-2) ビニルから誘導される繰り返し単位及びノルボルネンから誘導される繰り返し単位よりなる前記単位は、各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCH₃であり、ここで、RはC₁~C₆のアルキル)である。)

【請求項18】 前記モノマー誘導単位はビニルから誘導される繰り返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

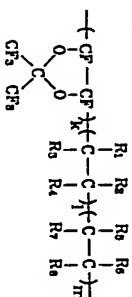


(式中、R₁は-H、-C1または-Fであり、R₂及び

R₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1)=0、2~0、7である。)

【請求項19】 R₁は-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃であることを特徴とする請求項18に記載のレジスト組成物。

【請求項20】 前記モノマー誘導単位はビニルから誘導される繰り返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。



(式中、R₁及びR₂は各々独立に-H、-C1または-Fであり、R₃、R₄及びR₅は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₁、R₃、R₄及びR₅は各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCH₃であり、ここで、RはC₁~C₆のアルキル)であり、R₄及びR₅のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+m)=0、1~0、7であり、1/(k+1+m)=0、1~0、6であり、m/(k+1+m)=0、1~0、6である。)

【請求項21】 R₁及びR₂のうち少なくとも一つは-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₂-OCH₃であることを特徴とする請求項20に記載のレジスト組成物。

【請求項22】 前記モノマー誘導単位はノルボルネンから誘導される繰り返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【化16】

11

る優れた接着性を与え得る構造を有するポリマーを提供することである。

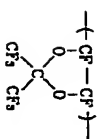
[0010] 本発明の他の目的は、157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、優れたリソグラフィ特性を与え得るレジスト組成物を提供することである。

[0011]

[課題を解決するための手段] 前記目的を達成するために、本発明の第1態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0012]

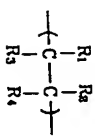
[化21]



[0013] (b) ビニルから誘導される下記式で表される構造単位を含む。

[0014]

[化22]



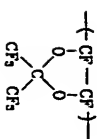
[0015] (式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、

側により分岐可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₄のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC(=O)Hであり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル) である。) さら

に、前記目的を達成するために、本発明の第2態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0016]

[化23]

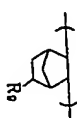


[0017] (b) ノルボルネンから誘導される下記式で表される構造単位を含むことを特徴とするポリマー

12

[0018]

[化24]

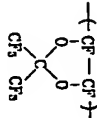


[0019] (式中、R₁は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、側により分岐可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₄のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC(=O)Hであり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル) である。) さら

に、前記目的を達成するために、本発明の第3態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0020]

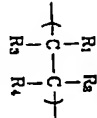
[化25]



[0021] (b) ビニルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0022]

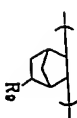
[化26]



[0023] (c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される構造単位を含む。

[0024]

[化27]



[0025] (式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄及びR₅は各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、側により分岐可能な基を含むフルオ

13

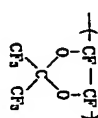
14

ロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₄のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC(=O)Hであり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル) である。) さら

に、前記目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0026]

[化28]



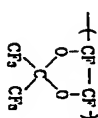
[0027] (a-2) ビニルから誘導される構造単位及びノルボルネンから誘導される構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマー構造単位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAG (photo acid generator) とを含む。

[0028]

[発明の実施の形態] 前記目的を達成するために、本発明の第1態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0029]

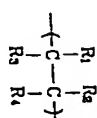
[化29]



[0030] (b) ビニルから誘導される下記式で表される構造単位を含む。

[0031]

[化30]



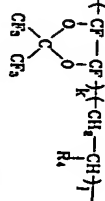
[0032] (式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、側により分岐可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₄のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC(=O)Hであり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル) である。) さら

R₁ (式中、R₁はC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC(=O)Hであり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル) である。) さら

に、前記目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される構造単位と、

[0033]

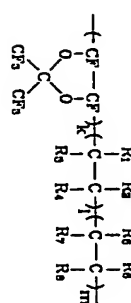
[化31]



[0035] (式中、R₁は側により分岐可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1)=0.2~0.7である。) さら

[0036]

[化32]



[0037] (式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、側により分岐可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₄のn-パーフルオロアルキル基、-OR₁ (式中、R₁はC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC(=O)Hであり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル) である。) さら

(8)

us

* [0041] および
[0042]
〔化34〕

望ましくは、 R_1 及び R_2 のうち少なくとも一つは—CH₃C(CF₃)₂—O—CH₂—OCH₃、—CH₂C(CF₃)₂—O—CH₂—OCH₂CH₃、—CH₂C(CF₃)₂—O—CH₂—OCH₂CH₂CH₃、—CH₂C(CF₃)₂—

【0038】このポリマーの重量平均分子量は、3000～50,000の範囲であることが好ましい。

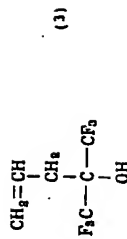
【0039】ここで、原料である「ビニール」には、化学式3及び4で表されるモノマー、

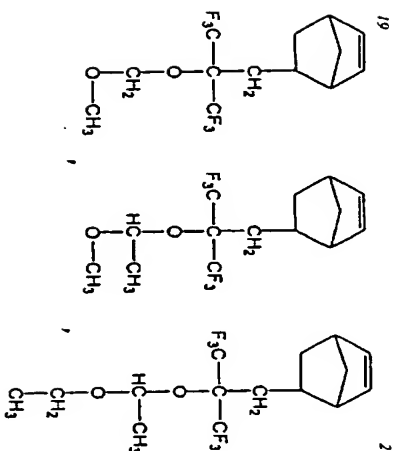
【0039】ここで、原料である「ヒニール」には、化学式3及び4で表されるモノマー、

01

10040

【化33】

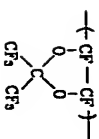




10059] などを挙げることができる。

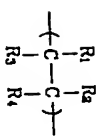
[10060] さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[10061]



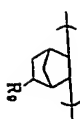
[10062] (b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

[10063]

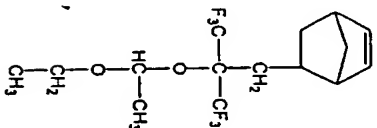


[10064] (c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位を含む。

[10065]



[10066] (式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄及びR₅は各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₃C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、-OR₆ (式中、R₆はC₁~C₃のn-パーフルアルキル基、-OR₆ (式中、R₆はC₁~C₃のn-パー

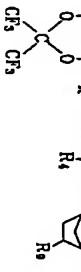


フルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロアルキル基であり、ここで、Q中のC及びO原子の割合は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-C₆H₅または-OC₆H₅であり、ここで、RはC₁~C₆のアルキル) である、)

図1は、R₂及びR₃のうち少なくとも一つは-CH₃、-C(CF₃)₂OH、-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、-O-CH₂-OCH₂CH₂、-CH₂C(CF₃)₂OH、-O-CH₂CH₂、-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂OH、-O-CH₂CH₂、-OCH₂CH₂である、)

[10067] 本発明の第3態様によるポリマーは、下記

[化44]



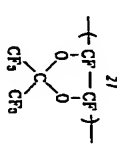
[10069] (式中、R₂及びR₃のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+n)=0.1~0.7であり、1/(k+1+n)=0.1~0.6であり、n/(k+1+n)=0.1~0.6である、)

このポリマーの重量平均分子量は、3000~50,000の範囲であることが好ましい、

[10070] ここで、原料である[ビニール]及び[ノルボルネン]とは上記したものをいう。

[10071] 前記目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

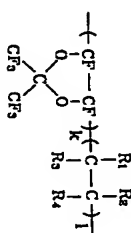
[化45]



[10073] (a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマー繰返し単位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAG (photo acid generator) とを含む。

[10074] 本発明によるレジスト組成物において、前記モノマー繰返し単位がビニールから誘導される繰返し単位よりなり得る、このとき、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

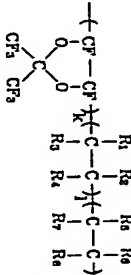
[10075]



[10076] (式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1)=0.2~0.7である、)

本発明によるレジスト組成物において、前記モノマー繰返し単位はビニールから誘導される繰返し単位よりなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むこともできる。

[10077]

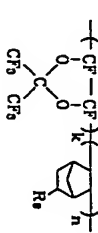


[10078] (式中、R₁及びR₂は各々独立に-H、-Clまたは-Fであり、R₃、R₄及びR₅は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₆及びR₇は各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基、-OR₆ (式中、R₆はC₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロアルキル基であり、ここで、Q中のC及びO原子の割合は2~10であり、Zは-COO

R、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC₆H₅であり、ここで、RはC₁~C₆のアルキル) であり、R₄及びR₅のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+m)=0.1~0.7であり、1/(k+1+m)=0.1~0.6であり、m/(k+1+m)=0.1~0.6である、)

本発明によるレジスト組成物において、前記モノマー繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなり得る、このとき、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

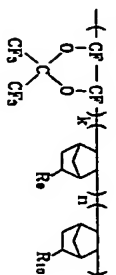
[10079]



[10080] (式中、R₁は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n)=0.2~0.7である、)

本発明によるレジスト組成物において、前記モノマー繰返し単位がノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むこともできる。

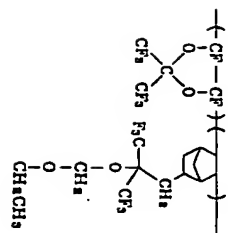
[10081]



[10082] (式中、R₂及びR₃は各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基、-OR₆ (式中、R₆はC₁~C₆のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロアルキル基であり、ここで、Q中のC及びO原子の割合は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OC₆H₅であり、ここで、RはC₁~C₆のアルキル) であり、R₄及びR₅のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+n+o)=0.1~0.7であり、n/(k+n+o)=0.1~0.6であり、o/(k+n+o)=0.1~0.6である、)

本発明によるレジスト組成物において、前記モノマーがビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネン

[化67]



(15)

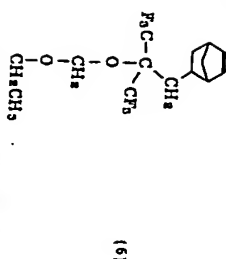
28

特開2002-338634

[0118] 330 mL のジメチルシラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-1, 2, 2-トリフルオロエタン 330 g と、4, 4'-ビス(1-ブチルシクロヘキシル)ペロキジカルボネート 0.2 g を入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-セトンバスを用いて -50 ~ -80 °C の温度まで冷却させた。排気及び真空フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学式 3 のモノマー 43.7 g (0.21 mol) と、ホルホルン誘導体である化学式 6 のモノマー 69.8 g (0.21 mol) を前記チューブ内に入れた。

[0112] 240 mL のジメチルシラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-1, 2, 2-トリフルオロエタン 80 g と、化学式 6 のモノマー 82.3 g (0.3 mol) を入れて混合し、ここに 4, 4'-ビス(1-ブチルシクロヘキシル)ペロキジカルボネート 5 g をさらに入れた。

[0113]



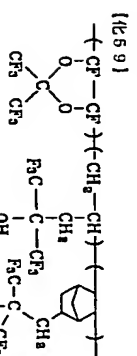
(6)

[0114] 前記チューブを完全に密閉させ、排気及び真空フラッシングを各々 3 回繰り返した後、40 °C の温度で 12 時間反応させて所望の共重合体を得た (収率: 49%)。

[0115] このとき、得られた生成物の重量平均分子量 (Mw) は 5,900 であり、多分散度 (Mw/Mn) は 2.1 であった。

[0116] (実施例 5)

[0117]



CH3CH2

(15)

28

特開2002-338634

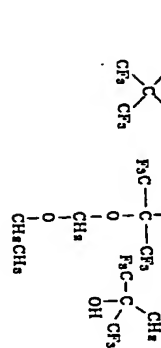
[0118] 330 mL のジメチルシラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-1, 2, 2-トリフルオロエタン 330 g と、4, 4'-ビス(1-ブチルシクロヘキシル)ペロキジカルボネート 0.2 g を入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-セトンバスを用いて -50 ~ -80 °C の温度まで冷却させた。排気及び真空フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学式 3 のモノマー 43.7 g (0.21 mol) と、ホルホルン誘導体である化学式 6 のモノマー 69.8 g (0.21 mol) を前記チューブ内に入れた。

[0119] 次に、前記チューブを水平方向に傾け、50 ~ 70 °C の温度で 1 時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を 130 °C に保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た (収率: 65%)。

[0120] このとき、得られた生成物の重量平均分子量 (Mw) は 9,000 であり、多分散度 (Mw/Mn) は 2.4 であった。

[0121] (実施例 6)

[0122]



CH3CH2

[0123] 330 mL のジメチルシラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-1, 2, 2-トリフルオロエタン 330 g と、4, 4'-ビス(1-ブチルシクロヘキシル)ペロキジカルボネート 0.2 g を入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-セトンバスを用いて -50 ~ -80 °C の温度まで冷却させた。排気及び真空フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学式 4 のモノマー 55.9 g (0.21 mol) と、ホルホルン誘導体である化学式 6 のモノマー 57.6 g (0.21 mol) を前記チューブ内に入れた。

[0124] 次に、前記チューブを水平方向に傾け、50 ~ 70 °C の温度で 1 時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を 130 °C に保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た (収率: 60%)。

[0125] (実施例 7)

[0126]

[0127] 330 mL のジメチルシラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-1, 2, 2-トリフルオロエタン 80 g と、化学式 6 のモノマー 82.3 g (0.3 mol) を入れて混合し、ここに 4, 4'-ビス(1-ブチルシクロヘキシル)ペロキジカルボネート 5 g をさらに入れた。

30

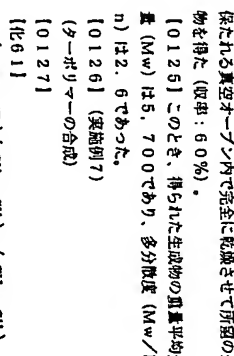
15

-15-

29

(16)

特開2002-338634



10

[0128] 330 mL のジメチルシラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-1, 2, 2-トリフルオロエタン 330 g と、4, 4'-ビス(1-ブチルシクロヘキシル)ペロキジカルボネート 0.2 g を入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-セトンバスを用いて -50 ~ -80 °C の温度まで冷却させた。排気及び真空フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学式 3 のモノマー 43.7 g (0.21 mol) と、化学式 4 のモノマー 55.9 g (0.21 mol) を前記チューブ内に入れた。

[0129] 次に、前記チューブを水平方向に傾け、50 ~ 70 °C の温度で 1 時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を 130 °C に保たれる真空オーブン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た (収率: 68%)。

[0130] このとき、得られた生成物の重量平均分子量 (Mw) は 6,500 であり、多分散度 (Mw/Mn) は 2.1 であった。

[0131] (実施例 8)

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

[0137]

[0138]

[0139]

[0140]

[0141]

30

15

-16-

3/

backing) を施した。
 【0138】その後、2.38質量%のTMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) 溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0139】(実施例10)
 (レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したポリマ

ー(1.0 g)と、PAGであるトリフェニルスルホムトリアレート (5mg) 及びトリフェニルスルホムナフレート (10mg) と、有機塩基であるN-アリルプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30mol%) をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 10.0 g に入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いて過ろし、レジスト組成物を得た。約4,000 rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を塗布し、約0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0140】その後、前記レジスト組成物がコートイングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エシマレーザステッパ (NA=0.5, σ=0.7) を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。
 【0141】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0142】(実施例11)
 (レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したポリマ

ー(1.0 g)と、PAGであるトリフェニルスルホムトリアレート (5mg) 及びトリフェニルスルホムナフレート (10mg) と、有機塩基であるN-シクロペンチルピロリジン (PAGの総モル数を基準に30mol%) をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 10.0 g に入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いて過ろし、レジスト組成物を得た。約4,000 rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を塗布し、約0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0143】その後、前記レジスト組成物がコートイングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エシマレーザステッパ (NA=0.5, σ=0.7) を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。
 【0144】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

32

としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0145】(実施例12)
 (レジスト組成物の製造) 実施例5で合成したターポリマー (1.0 g) と、PAGであるトリフェニルスルホムトリアレート (5mg) 及びトリフェニルスルホムナフレート (10mg) と、有機塩基であるN-アリルプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30mol%) をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 10.0 g に入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いて過ろし、レジスト組成物を得た。約4,000 rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を塗布し、約0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0146】その後、前記レジスト組成物がコートイングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エシマレーザステッパ (NA=0.5, σ=0.7) を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0147】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0148】(実施例13)
 (レジスト組成物の製造) 実施例6で合成したターポリマー (1.0 g) と、PAGであるトリフェニルスルホムトリアレート (5mg) 及びトリフェニルスルホムナフレート (10mg) と、有機塩基であるN-アリルプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30mol%) をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 10.0 g に入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いて過ろし、レジスト組成物を得た。約4,000 rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を塗布し、約0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0149】その後、前記レジスト組成物がコートイングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エシマレーザステッパ (NA=0.5, σ=0.7) を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0150】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0151】(実施例14)
 (レジスト組成物の製造) 実施例7で合成したターポリ

マー (1.0 g) と、PAGであるトリフェニルスルホムトリアレート (5mg) 及びトリフェニルスルホ

34

ニウムナフレート (10mg) と、有機塩基であるN-アリルプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30mol%) をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 10.0 g に入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いて過ろし、レジスト組成物を得た。約4,000 rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を塗布し、約0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0152】その後、前記レジスト組成物がコートイングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エシマレーザステッパ (NA=0.5, σ=0.7) を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0153】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0154】(実施例15)
 (レジスト組成物の製造) 実施例8で合成したターポリマー (1.0 g) と、PAGであるトリフェニルスルホムトリアレート (5mg) 及びトリフェニルスルホムナフレート (10mg) と、有機塩基であるN-アリルプロラクタム (PAGの総モル数を基準に30mol%) をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 10.0 g に入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いて過ろし、レジスト組成物を得た。約4,000 rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を塗布し、約0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0155】その後、前記レジスト組成物がコートイングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ

ークし、F₂エシマレーザステッパ (NA=0.5, σ=0.7) を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0156】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0157】(発明の効果) 本発明によるポリマーは157 nm光源における透過度が極めて優秀なフルオロをそのバックボーンまたは側鎖に含んでいるので、透過度によって、バックボーンに阻害作用を含まないもので、ライエッチングに対する耐性性に優れ、パーフルオロ2,2-ジメチル-1,3-ジオキソランから誘導される誘導単位に含まれているエーテルにより下部膜質に対して優れた接着力を提供できる。さらに、本発明によるポリマーの側鎖に結合可能なヘキサフルオロイソプロポノール基を用いて下部膜質に対する接着力を向上させることができる。

【0158】また、本発明によるレジスト組成物は、前記したように、高い透過度、優れた接着性及びドライエッチングに対する耐性を提供できる構造を有する感光性ポリマーを含んでいるので、157 nm光源を用いたリソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。

【0159】以上、本発明を望ましい実施例を挙げて説明したが、本発明は前記実施例に限定されることなく、本発明の技術的な範囲内であれば、当分野における通常の知識を有した者にとって各種の変形が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	予ナード (参考)
C 08 F 216/14	232/08	C 08 F 216/14	
G 03 F 7/004	501	G 03 F 7/004	501
H 01 L 21/027	601	H 01 L 21/027	601
			502 R

Fターム(参考) 2H025 MA09 MA14 AB16 AC04 AC08

AD03 BE00 BE07 BG00 CC20

FA03 FA12 FA17

4J100 MA02D AC03D AC21D AD07D

AD07R AE10D AE38D AR11D

AR11R AR32P BA02D BA02R

BA03D BA03R BA04D BA04R

BA05D BA05R BA06D BA06R

BA19D BA19R BA20D BA20R

BA40D BA40R BA57D BA57R

BB01D BB01R BB07P BB07D

BB07R BB12D BB12R BB18P

BB18D BB18R CA04 CA05

JA38

(19)

特開2002-338634